

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

2
J1033 U.S. PRO
09/817122
03/27/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年 3月31日

出願番号
Application Number:

特願2000-096359

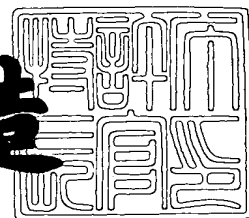
出願人
Applicant(s):

田中貴金属工業株式会社

2001年 1月19日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3113164

【書類名】 特許願

【整理番号】 TK0072-P

【提出日】 平成12年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 25/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内

【氏名】 来田 勝継

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内

【氏名】 齋藤 昌幸

【特許出願人】

【識別番号】 000217228

【氏名又は名称】 田中貴金属工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100111774

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 大輔

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 079718

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 C V D 薄膜形成プロセス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機金属化合物を加熱し気化させてソースガスを製造する気化工程と、

前記ソースガスを基板上に導入し、基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、

前記薄膜形成工程で生じる副生成物と未反応のソースガスとからなる排ガスを冷却することにより、前記未反応のソースガスを凝縮・凝固させて液体又は固体の有機金属化合物を含む回収分を得る回収工程と、

前記回収分中の有機金属化合物を分離し精製する精製工程とを含む C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 2】 精製工程は、回収分を蒸留することにより有機金属化合物を分離する工程を含む請求項 1 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 3】 精製工程は、回収分と、有機金属化合物を可溶性溶媒とを接触させる工程を含む請求項 1 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 4】 精製工程は、回収分を含有する溶媒を冷却することにより固体状の有機金属化合物を分離する工程、又は、回収分を含有する溶媒と有機金属化合物に対して難溶性の貧溶媒とを混合することにより固体状の有機金属化合物を分離する工程、のいずれかを含む請求項 3 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 5】 精製工程は、更に、分離した固体状の有機金属化合物を加熱して有機金属化合物又は副生成物を昇華させる工程を含む請求項 4 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 6】 有機金属化合物を加熱し気化させてソースガスを製造する気化工程と、

前記ソースガスを基板上に導入した後基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、

前記薄膜形成工程で生じる副生成物と未反応のソースガスとからなる排ガスと、前記有機金属化合物を可溶性溶媒とを接触させることにより有機金属化合物を

溶媒に溶解させて回収する回収工程と、

有機金属化合物を含有する溶媒から有機金属化合物を分離し精製する精製工程とを含むCVD薄膜形成プロセス。

【請求項 7】 精製工程は、溶媒を冷却して固体状の有機金属化合物を分離する工程、又は、溶媒と有機金属化合物に対して難溶性の貧溶媒とを接触させて固体状の有機金属化合物を分離する工程のいずれかを含む請求項 6 記載のCVD薄膜形成プロセス。

【請求項 8】 精製工程は、更に固体状の有機金属化合物を加熱して有機金属化合物又は副生成物を昇華させる工程を含む請求項 7 記載のCVD薄膜形成プロセス。

【請求項 9】 有機金属化合物を加熱し気化させてソースガスを製造する気化工程と、

前記ソースガスを基板上に導入した後基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、

前記薄膜形成工程で生じる副生成物と未反応のソースガスとからなる排ガスと、吸着剤とを接触させることにより前記吸着剤に有機金属化合物を吸着させて回収する回収工程と、

有機金属を吸着した吸着剤から有機金属化合物を分離して精製する精製工程とを含むCVD薄膜形成プロセス。

【請求項 10】 吸着剤として活性炭を用いる請求項 9 記載のCVD薄膜形成プロセス。

【請求項 11】 吸着剤として、有機金属化合物をゲストとして包接可能なホスト化合物を用いる請求項 9 記載のCVD薄膜形成プロセス。

【請求項 12】 精製工程は、吸着剤を加熱することにより有機金属化合物を分離する工程を含む請求項 9 ～請求項 11 記載のCVD薄膜形成プロセス。

【請求項 13】 精製工程は、更に、分離した有機金属化合物をカラムクロマトグラフィーに通過させる工程を含む請求項 12 記載のCVD薄膜形成プロセス。

【請求項 14】 精製工程で精製した有機金属化合物を気化工程の有機金属

化合物又はソースガスと混合する工程を含む請求項 1 1 ～請求項 1 3 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 5】 有機金属化合物は、銅、インジウム、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、レニウムの有機金属化合物である請求項 1 ～請求項 1 4 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【請求項 1 6】 有機金属化合物は、銀、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウムの有機金属化合物である請求項 1 ～請求項 1 4 記載の C V D 薄膜形成プロセス。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機金属化合物を原料として用い C V D 法により金属又は金属酸化物からなる薄膜を製造する C V D 薄膜製造プロセスに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

化学気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition 法: 以下 C V D 法という。) は、均一な皮膜を製造することが可能で、ステップカバレッジ (段差被覆能) に優れるという利点があることから、半導体装置の薄膜電極の製造で一般に使用されている薄膜形成技術の一つである。特に、近年においては、回路、電子部材に対するより一層の高密度化が求められていることから、この要求にこたえることのできる C V D 法は今後の薄膜電極製造プロセスの主流になるものと考えられている。

【 0 0 0 3 】

この C V D 法は、①金属化合物原料を気化させたソースガスを製造する工程、②ソースガスを基板表面へ輸送し、輸送した原料粒子を基板状で反応させ金属又は金属酸化物としこれを堆積して薄膜とする工程により金属又は金属酸化物薄膜を製造する方法である。また、金属化合物原料としては、特に、融点が低く取り扱いが容易である有機金属化合物 (Metal Organic) が用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このCVD法による薄膜の製造コストは、原料である有機金属化合物の価格、及び、基板表面に導入した有機金属化合物量に対して反応に消費された化合物量の比、つまり、利用効率に依存すると考えられる。ここで、従来のCVD法における利用効率を見ると、10%以下と低く、実際は導入したソースガスの大半は排ガスとして処理されており、排ガス中の有機金属化合物は未反応の状態であっても廃棄されている。従って、このような利用効率の低い場合における薄膜の製造コストは、有機金属化合物の価格による影響が強いのが現状である。

【0005】

しかしながら、有機金属化合物は一般に合成に多工程を要することから価格が高価である。例えば、銅のように金属自体の価格はさほど高くなくとも、これを有機化合物へと合成した場合、その価格は相当上昇する。従って、従来のCVD法による薄膜製造コストは高価な有機金属化合物の価格により高騰を回避することができないと考えられる。

【0006】

また、近年、薄膜電極の高性能化のため、その材料についてもルテニウム、イリジウム等の貴金属薄膜が適用されつつあり、そのための原料として貴金属の有機化合物が今後多用されるものと思われる。そして、貴金属は本来希少金属であり高価であるが、その有機化合物も相当高価である。従って、従来のCVD法により貴金属薄膜を製造した場合、その成膜コストは更に上昇するものと考えられる。

【0007】

一方、既に述べたように有機金属化合物は融点が低く取り扱いが容易であり、気化温度及び反応温度（基板温度）を低下させることができ効率的な薄膜製造ができることから、今後より一層利用されるものと考えられる。このため、有機金属化合物の需要が大きくなっても、利用効率の低い従来のCVD法では材料のロスが大きく資源の枯渇の問題も懸念される。

【0008】

そこで、本発明は、従来のCVD薄膜プロセスに対し、原料となる有機金属化合物のロスがなく、薄膜の製造コストを低減することのできるCVD薄膜プロセスを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来の一般的なCVDプロセスを検討し、成膜コストを低減する方法を検討した。その方法として、まず利用効率を向上させることを考えたが、利用効率は通常成膜条件と装置構成により改良の余地があるものの、これを100%とすることは現実には不可能であり、現実的な対策ではないと考えた。そこで、本発明者らは、従来は廃棄されていた排ガスから有機金属化合物成分を回収し、これを再利用することが最も可能性のある方法であるとの結論に至った。そして、この際、CVDによる成膜工程ではソースガスの反応時に生じる副生成物（分解生成物）が排気ガス中に含まれていることから、回収した有機金属化合物を精製する工程が更に必要であるとし、本発明を想到するに至った。

【0010】

そして、以上の思想を基に、本発明者らは排ガスから有機金属化合物の回収方法を種々検討し、以下の3つの回収方法を基礎とした本発明に係る薄膜形成プロセスを完成させた。

【0011】

本願第1の発明は、請求項1記載の有機金属化合物を加熱し気化させてソースガスを製造する気化工程と、前記ソースガスを基板上に導入し、基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、前記薄膜形成工程で生じる副生成物と未反応のソースガスとからなる排ガスを冷却することにより、前記未反応のソースガスを凝縮・凝固させて液体又は固体の有機金属化合物を含む回収分を得る回収工程と、前記回収分中の有機金属化合物を分離し精製する精製工程とを含むCVD薄膜形成プロセスである。

【0012】

本発明は、有機金属化合物は低融点であり比較的低温で相変化が生じることを利用するものであり、排ガスを冷却することで気体状態にある有機金属化合物を

固体状態又は液体状態へと相変化を生じさせることで回収し、更に、これを精製して高純度の有機金属化合物とするものである。請求項1記載の発明によれば、未反応の有機金属化合物は再度使用可能な状態となることから、利用効率が低い場合であっても、材料のロスが生じることはなく、薄膜の製造コストを低減することができる。

【0013】

この回収工程において排ガスを冷却する条件は、使用している有機金属化合物の性状により定めるのが好ましい。つまり、昇華性のない有機金属化合物に対してはその沸点より30℃以下の温度にまで冷却する。一方、使用している有機金属化合物が昇華性を有する場合、その融点より30℃以下の温度にまで冷却する必要がある。ここで、このように回収工程で排ガスを冷却する具体的手段としては、例えば、反応室からの配管にコールドトラップを取付けるものがある。

【0014】

そして、回収工程で得た回収分を薄膜原料として利用可能な純度の有機金属化合物へ精製する手法としては、回収分中の有機金属化合物を焼成し、一旦金属に還元して抽出した後、再度目的の有機金属化合物を製造する方法も一応適応可能である。しかし、この手法は金属を還元抽出する工程、及び、この金属を有機化合物にする工程で金属のロスが生じやすく、回収率が低下し再生コストを上昇させることとなる。特に、貴金属の中でもイリジウム、ルテニウムについてはこの傾向が強い。イリジウムを焼成還元した場合、薬品に対して反応性の低い酸化イリジウムとなり、抽出することが不可能となるからである。またルテニウムにおいては還元時に四酸化ルテニウムへと変化するが、この四酸化ルテニウムは昇華性が強く、精製途中で昇華してロスが生じることとなるからである。

【0015】

そこで、この精製工程としては、請求項2記載のように、回収分を蒸留することにより有機金属化合物を分離するのが好ましい。既に述べたように、有機金属化合物は低融点で、比較的低温で相変化を生じさせることができることから、蒸留法によって良好な純度の有機金属化合物を直接的に分離できるからである。また、蒸留法は複雑な機器を要せず、比較的簡易な精製法だからである。

【 0 0 1 6 】

また、請求項 1 記載の発明によれば、有機金属化合物の種類によっては回収分中の有機金属化合物は冷却によって固体となることがある。このとき、固体の回収分は回収が困難であり連続的操業に適さない上に、この状態では不純物が含有されているおそれがある。そこで、このように回収分が固体となる場合においては、請求項 3 記載のように精製工程において、回収分と、有機金属化合物を可溶性溶媒とを接触させて溶媒に有機金属化合物を溶解させて液体とするのが好ましい。ここでの溶媒としては、例えば、エチレングリコールが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

そして、回収分を溶媒に溶解させた場合には、溶解している有機金属化合物を再利用可能な状態にする必要がある。この際の精製工程としては、再結晶法を利用した精製を行うのが好ましい。即ち、請求項 4 のように、回収分を含有する溶媒を冷却することにより固体状の有機金属化合物を分離する工程、又は、回収分を含有する溶媒と有機金属化合物に対して難溶性の貧溶媒とを混合することにより固体状の有機金属化合物を分離する工程のいずれかをとるのが好ましい。尚、後者の方法において用いる貧溶媒には、有機金属化合物に対して難溶性であることに加え、溶媒に対しては溶解性を有することが必要であるが、このような条件を具備する貧溶媒としては、メタノール、アセトニトリル、水等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

また、上記再結晶法による精製工程においては、溶媒からの再結晶の際、不純物として副反応物が微量析出し、析出した有機金属中に含まれることがある。そこで、この対策として、請求項 5 記載のように、分離した固体状の有機金属化合物を加熱して有機金属化合物又は副生成物を昇華させる工程を精製工程に組み込むことで、純度が更に向上された有機金属化合物を得ることができる。尚、この場合、昇華する物質が精製目的である有機金属化合物であるか、不純物である副生成物のいずれであるかは、各々の蒸気圧（昇華圧）により異なる。従って、目的とする有機金属化合物の蒸気圧の方が低い場合は、気体状態の有機金属化合物が精製されることとなる。他方、副生成物の蒸気圧の方が低い場合には、有機金属化合物は固体のまま精製されることとなる。

【0019】

本発明者らが提示する第2の薄膜形成プロセスは、請求項6記載の、有機金属化合物を加熱し気化させてソースガスを製造する気化工程と、前記ソースガスを基板上に導入した後基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、前記薄膜形成工程で生じる副生成物と未反応のソースガスとからなる排ガスと、前記有機金属化合物を可溶な溶媒とを接触させることにより有機金属化合物を溶媒に溶解させて回収する回収工程と、有機金属化合物を含有する溶媒から有機金属化合物を分離し精製する精製工程とを含むCVD薄膜形成プロセスである。

【0020】

この請求項6記載の発明は請求項1記載の発明と異なり、薄膜形成工程からの排ガスから直接有機金属化合物を回収するものであり、排ガスを冷却する工程なしに有機金属化合物を回収することができる。この請求項6記載の発明において、使用される溶媒としては、ジエチレングリコール等が挙げられる。

【0021】

この請求項6記載の発明における精製工程としては、請求項4の場合と同様、再結晶法によるのが好ましく、請求項7記載のように、溶媒を冷却して固体状の有機金属化合物を分離する工程、又は、回収分を含有する溶媒と有機金属化合物に対して難溶性の貧溶媒とを混合することにより固体状の有機金属化合物を分離する工程のいずれかをとるのが好ましい。尚、この場合も、後者の方法において用いる貧溶媒としては、メタノール、アセトニトリル、水等が挙げられる。

【0022】

また、この方法によっても、精製した有機金属化合物中に不純物が含まれることがあることから、更に固体状の有機金属化合物を加熱して有機金属化合物又は副生成物を昇華させるのが望ましい。この際精製される有機金属化合物の状態は、請求項5の場合と同様に、精製する有機金属化合物の蒸気圧と不純物の蒸気圧との関係による。

【0023】

本発明者らの提示する第3の方法は、請求項9記載の有機金属化合物を加熱し

気化させてソースガスを製造する気化工程と、前記ソースガスを基板上に導入した後基板表面で反応させて金属又は金属酸化物薄膜とする薄膜形成工程と、前記薄膜形成工程で生じる副生成物と未反応のソースガスとからなる排ガスと吸着剤とを接触させることにより前記吸着剤に有機金属化合物を吸着させて回収する回収工程と、有機金属を吸着した吸着剤から有機金属化合物を分離して精製する精製工程と、を含むCVD薄膜形成プロセスである。

【 0 0 2 4 】

この請求項9記載の発明も、薄膜形成工程からの排ガスから直接有機金属化合物を回収するものであり、排ガスを冷却する工程なしに有機金属化合物を回収することができる。

【 0 0 2 5 】

そして、ここでの吸着剤としては、請求項10記載のように活性炭が挙げられる。ここで用いられる活性炭としては中性ガスの吸収に通常用いられているものが好ましい。

【 0 0 2 6 】

また、吸着剤の他の形態として、請求項11記載の、有機金属化合物をゲストとして包接可能なホスト化合物がある。ここで、ホスト化合物とは、三次元骨組構造を有し、その格子内に適当な大きさの空隙を有する化合物で、有機金属化合物をゲストとしてその空隙内に一定の組成比をなして収容（包接）することで特定の結晶構造を形成し得る物質をいう。本発明においてゲスト化合物として適用可能な物質としては、例えば、シクロデキストリン尿素等が挙げられる。

【 0 0 2 7 】

そして、請求項9～請求項11のCVDプロセスにおいて回収した有機金属化合物を精製する方法としては、請求項12のように、有機金属化合物を吸着させた吸着剤を加熱するのが好ましい。これは、吸着剤の温度差による吸着能のサイクル（TSサイクル）を利用したものである。つまり、吸着剤は、圧力を一定とした場合、低温時で吸着能が高く高温で吸着能が低くなることから、吸着時（回収工程）よりも高温となるように吸着後の吸着剤を加熱することで吸着した有機金属化合物脱着できるのである。この方法は簡易な方法であるという利点を有す

る。尚、有機金属化合物を脱着させた後の吸着剤は、低温で吸着能が回復することから、再使用可能であり、精製工程で有機金属化合物を取り出した後冷却することで、再度排ガス中の有機金属を吸着させることができる。

【 0 0 2 8 】

そして、この吸着剤の加熱により取り出した有機金属化合物中に不純物が含まれている場合、更に精製を行う必要がある。その場合、請求項 1 6 記載のように、更に、分離した有機金属化合物をカラムクロマトグラフィーに通過させることで純度を上げ薄膜形成に適する純度とすることができる。このカラムクロマトグラフィーで使用されるカラムについては、シリカゲル等の通常用いられているカラムを適用することができる。

【 0 0 2 9 】

以上の回収法の異なる 3 つの方法により、精製工程を経た有機金属化合物は、薄膜原料としての必要な特性を有する。そして、本発明においては、薄膜形成をバッチ処理にて行うこととし、1 回の薄膜形成が終わる毎に、精製した有機金属化合物を気化工程に戻し、薄膜形成を再開しても良い。しかし、請求項 1 4 記載のように、精製工程で精製した有機金属化合物を気化工程の有機金属化合物又はソースガスと混合することで、連続的な操業が可能となり、より効率的な薄膜形成が可能となる。ここで、精製後の有機金属化合物が固体又は液体の場合は、気化工程の加熱前の有機金属化合物と混合する。また、精製後の有機金属化合物が気体の場合は、気化後のソースガスと混合するようにする。

【 0 0 3 0 】

最後に、本発明において使用する有機金属化合物は、特に限定されることはない。従って、従来から一般に薄膜形成用の原料としても用いられている、銅、インジウム、タンタル、タングステン、モリブデン、チタン、レニウムといった各種金属の有機化合物を本発明の薄膜形成プロセスに適用することができる。これらの金属は金属自体の価格は安価なものもあるが、有機化合物とした場合には価格が相当上昇するものであり、これらの金属又は金属酸化物の薄膜形成に際してそのコストを低減することができる。

【 0 0 3 1 】

また、既に述べたように、近年における貴金属薄膜の需要の増加、及び、貴金属の有機化合物が極めて高価であることを考慮すれば、本発明は、銀、金、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウムといった貴金属の有機金属化合物を用いた薄膜製造に特に有用であるといえる。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の好適な実施形態を図面と共に示す。

【0033】

第1実施形態：図1は、本実施形態で使用した、CVD装置1を概略図示したものである。図1のCVD装置1において、恒温槽2に封入された有機金属化合物3は恒温槽2で加熱され気化してソースガス4となり、キャリアガスである水素5と混合されて、反応室6内の基板7の表面に輸送されるようになっている。CVD反応は高周波コイル8により基板7を加熱することで基板表面で生じるようになっている。反応室の後方にはコールドトラップ9が取り付けられており、反応後のソースガス4が通過するようになっている。

【0034】

本実施形態では、有機金属化合物3として、（メチルシクロペンタジエニル）（1，5-ジメチルーシクロオクタジエン）イリジウム（ $(C_5H_4CH_3)Ir((CH_3)_3C_8H_6)$ 、融点40℃）100gを使用した。そして、（メチルシクロペンタジエニル）（1，5-ジメチルーシクロオクタジエン）イリジウムを90℃に加熱して気化させ、成膜を行った。

【0035】

コールドトラップ9にはその冷却面に冷媒を流し、通過するガスを約0℃に冷却した。そして、原料がなくなるまで成膜を行った後、コールドトラップ9内の凝縮液10を捕集した（91g）

【0036】

この凝縮液10を60℃、0.2 torrで蒸留したところ、84gの留分が回収された。この留分をガスクロマトグラフィーにて分析したところ純度99.44%の（メチルシクロペンタジエニル）（1，5-ジメチルーシクロオクタジ

エン) イリジウムであることがわかった。

【0037】

そして、精製された(メチルシクロペンタジエニル)(1, 5-ジメチル-シクロオクタジエン)イリジウムを、再度CVD装置1に戻し、同様の条件で成膜を行なったところ、新品の有機金属化合物を使用した場合と同様の成膜速度でイリジウム薄膜を製造することができた。また、この際のイリジウム薄膜の純度、形態を調査したところ新品の有機金属化合物を使用した場合と同等の皮膜であることが確認された。

【0038】

第2実施形態：本実施形態では、有機金属化合物として(メチルシクロペンタジエニル)(トリメチル)白金($\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$)Pt(CH_3)₃、融点30℃)100gを使用した。そして、第1実施形態と同じCVD装置1を用いて成膜を行なった。

【0039】

そして、コールドトラップの温度は約-30℃にし、原料がなくなるまで成膜を行った後、トラップ9内の凝縮液10を捕集した(89g)

【0040】

この凝縮液10を40℃、0.2torrで蒸留したところ、83gの留分が回収された。この留分をガスクロマトグラフィーにて分析したところ純度99.82%の(メチルシクロペンタジエニル)(トリメチル)白金であることがわかった。

【0041】

そして、精製された(メチルシクロペンタジエニル)(トリメチル)白金を、再度CVD装置1に戻し、同様の条件で成膜を行なったところ、新品の有機金属化合物を使用した場合と同様の成膜速度でイリジウム薄膜を製造することができた。また、この際の白金薄膜の純度、形態を調査したところ新品の有機金属化合物を使用した場合と同等の皮膜であることが確認された。

【0042】

第3実施形態：本実施形態では、有機金属化合物としてビス(エチルシクロペン

タジエニル) ルテニウム ($(C_2H_5C_5H_4)_2Ru$) 100g を使用した。
そして、第1実施形態と同じCVD装置1を用いて成膜を行なった。

【0043】

そして、コールドトラップの温度は約10℃にし、原料がなくなるまで成膜を行った後、トラップ内の凝縮液を捕集した(91g)

【0044】

この凝縮液10を105℃、0.35 torrで蒸留したところ、85gの留分が回収された。この留分をガスクロマトグラフィーにて分析したところ純度99.56%のビス(エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムであることがわかった。

【0045】

そして、精製されたビス(エチルシクロペンタジエニル) ルテニウムを、再度CVD装置1に戻し、同様の条件で成膜を行なったところ、新品の有機金属化合物を使用した場合と同様の成膜速度でイリジウム薄膜を製造することができた。また、この際のルテニウム薄膜の純度、形態を調査したところ新品の有機金属化合物を使用した場合と同等の皮膜であることが確認された。

【0046】

第4実施形態：本実施形態で使用したCVD装置20を図2に示す。CVD装置20は、基本的構成はCVD装置1と同じであるが、回収手段をコールドトラップに替え溶媒としてキシレン21を収容する溶媒槽22を反応室後方に設置している。

【0047】

本実施形態では、有機金属化合物3として、ビス(シクロペンタジエニル) ルテニウム ($(C_5H_5)_2Ru$ 、融点199℃) 100g を使用した。そして、ビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムを100℃に加熱して気化させ、ルテニウム薄膜の成膜を行った。

【0048】

そして、反応後のソースガスは溶媒槽中のキシレンと接触するようにバブリングさせてビス(シクロペンタジエニル) ルテニウムを溶解させつつ原料がなくな

るまで成膜を行った後、キシレンを回収した。

【 0 0 4 9 】

このビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを溶解させたキシレンに、貧溶媒としてメタノールを添加してビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム結晶を析出・沈殿させた。このビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム結晶を濾別して取り出した後、75℃に加熱して昇華法で生成したところ、75gのビス（シクロペンタジエニル）ルテニウム結晶を得た。この結晶をガスクロマトグラフィーにて分析したところ純度99.36%のビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムであることが確認された。

【 0 0 5 0 】

そして、精製されたビス（シクロペンタジエニル）ルテニウムを、再度CVD装置20に戻し、同様の条件で成膜を行なったところ、新品の有機金属化合物を使用した場合と同様の成膜速度でルテニウム薄膜を製造することができた。また、この際のルテニウム薄膜の純度、形態を調査したところ新品の有機金属化合物を使用した場合と同等の皮膜であることが確認された。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】

以上説明したように本発明のCVD薄膜形成プロセスは、従来のように、未反応の有機金属化合物を廃棄することなく、回収・精製することでこれを再利用するものである。従って、有機金属化合物の利用効率が低い場合であっても材料のロスがなく、薄膜の製造コストを低減することができる。これは、有機金属化合物の価格がその金属自体の価格以上に高価であること、及び、有機金属化合物を利用するCVD薄膜形成プロセスが主流であることを考慮すれば重要な意義があるといえる。

【 0 0 5 2 】

また、電子材料として今後貴金属が多用され、その有機金属化合物が適用される傾向にあることを考えれば、本発明は貴金属の有機化合物を適用する場合に特に有用であると考えられる。

【 0 0 5 3 】

更に、本発明のように従来廃棄されていた有機金属化合物を再利用することで、有用な資源を無駄にすることなく、有用資源の枯渇の問題に対しても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 第 1 ～ 第 3 実施形態で使用した C V D 装置の概略図

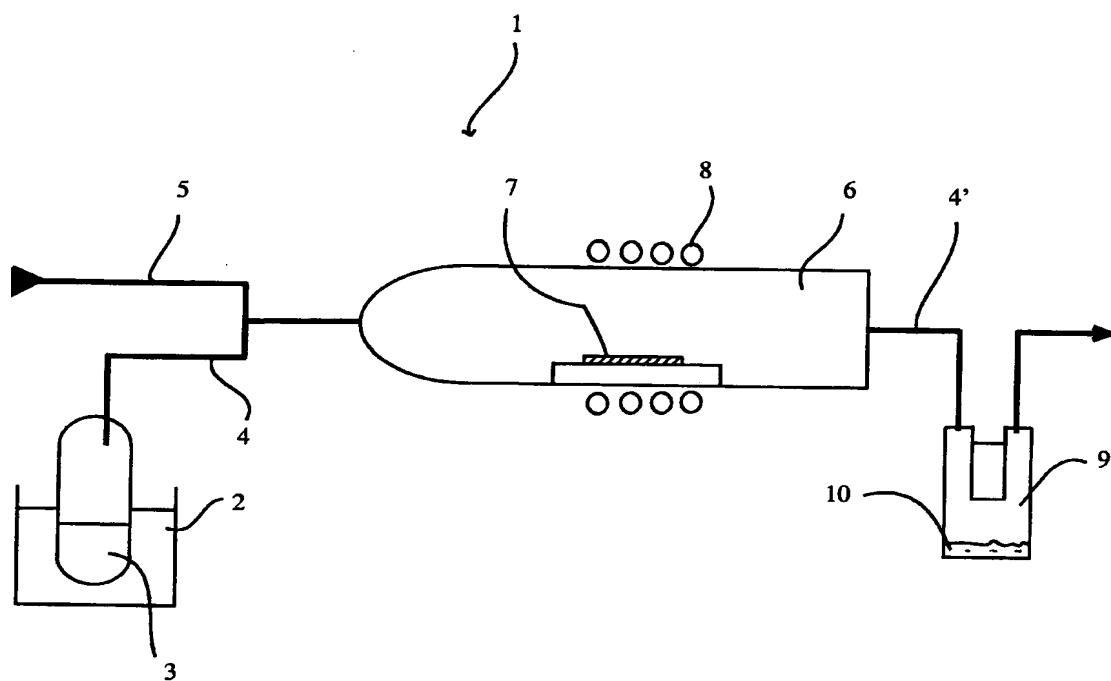
【図 2】 第 4 実施形態で使用した C V D 装置の概略図

【符号の説明】

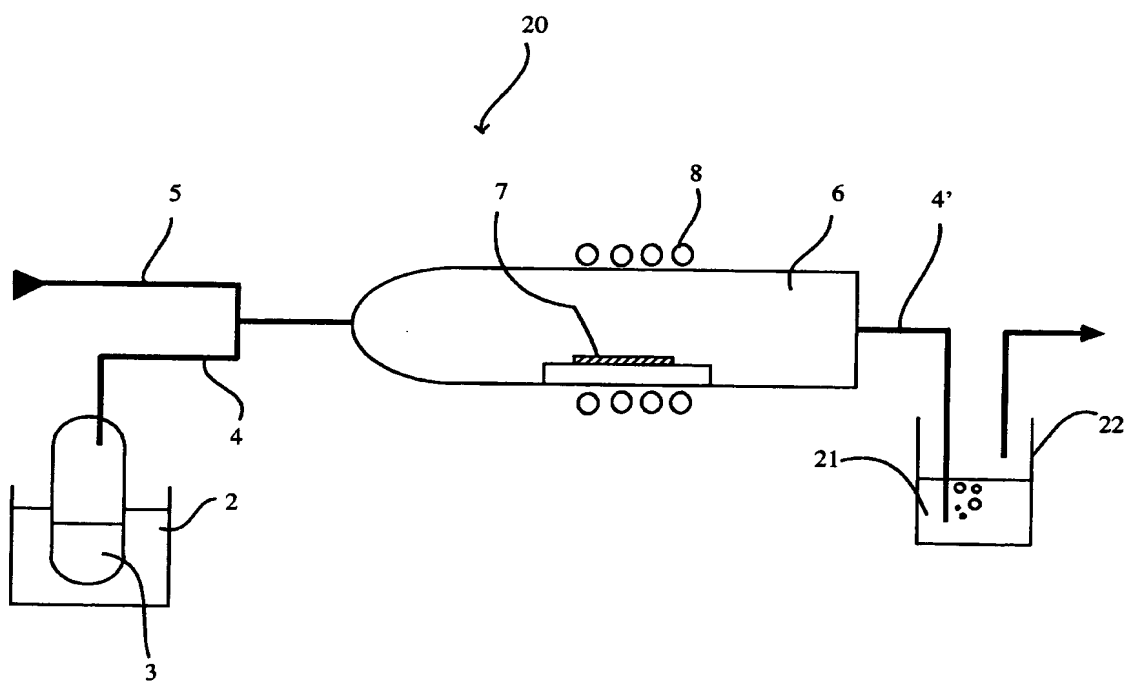
- 1 C V D 装置
- 2 恒温槽
- 3 有機金属化合物
- 4、4' ソースガス
- 5 水素
- 6 反応室
- 7 基板
- 8 高周波コイル
- 9 コールドトラップ
- 10 凝縮液
- 20 C V D 装置
- 21 キシレン
- 22 溶媒槽

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決課題】原料となる有機金属化合物のロスがなく、薄膜の製造コストを低減することのできるCVD薄膜プロセスを提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、従来は廃棄されていた排気ガスから有機金属化合物成分を回収工程と、回収した有機金属化合物を精製してCVDによる成膜工程で生じる副生成物を除去する精製工程とからなり、有機金属化合物を再利用するCVD薄膜プロセスである。そして、回収方法としては、排ガスを冷却したものを回収分として回収する方法、排ガスと溶媒とを接触させて溶媒に有機金属化合物を溶解させて回収する方法、排ガスと吸着剤とを接触させて有機金属化合物を吸着させて回収する方法のいずれかが採られる。また、精製方法としては、回収方法又は回収分の性状により異なり、回収分を蒸留する方法、回収分を昇華させる方法、吸着剤を加熱して有機金属化合物を脱着させる方法のいずれかが採られる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000217228]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

氏 名 田中貴金属工業株式会社